

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-342593

(P 2003-342593 A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003. 12. 3)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 1 0 M 169/02

C 1 0 M 169/02

3J101

101/02

101/02

4H104

115/08

115/08

129/34

129/34

129/58

129/58

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 1 3 頁)

最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-156339 (P2002-156339)

(22) 出願日 平成14年5月29日 (2002. 5. 29)

(71) 出願人 000004204

日本精工株式会社

東京都品川区大崎1丁目6番3号

(71) 出願人 000004444

新日本石油株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 磯 賢一

神奈川県藤沢市鵠沼神明一丁目5番50号

日本精工株式会社内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

最終頁に続く

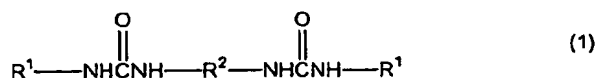
(54) 【発明の名称】 グリース組成物及び転がり軸受

(57) 【要約】

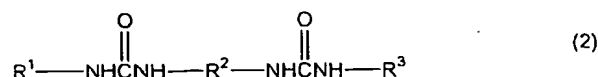
【課題】 高温、高速及び高荷重条件下でも十分な剥離寿命及び高温焼付き寿命を達成できるグリース組成物及びそれを用いた転がり軸受を提供すること。

【解決手段】 本発明のグリース組成物は、潤滑油基油、ジウレア化合物 (1) ~ (3)、ナフテン酸塩、コハク酸又はその誘導体含有し、ジウレア化合物 (1) ~ (3) の含有割合  $W_1$ 、 $W_2$ 、 $W_3$  が式 (4)、(5) を満たし、ナフテン酸塩及びコハク酸又はその誘導体の含有割合がそれぞれ 0.1 ~ 10 質量%であることを特徴とする。

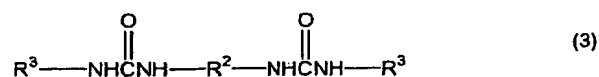
【化 1】



【化 2】



【化 3】



[式 (1) ~ (3) 中、 $R^1$  は炭素数 7 ~ 12 の芳香族環含有炭化水素基、 $R^2$  は炭素数 6 ~ 15 の 2 価の炭化水素基、 $R^3$  はシクロヘキシル基又は炭素数 7 ~ 12 のアルキルシクロヘキシル基を表す]

$$10 \leq W_1 + W_2 + W_3 \leq 35 \quad (4)$$

$$0 \leq (W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3) \leq 0.55 \quad (5)$$

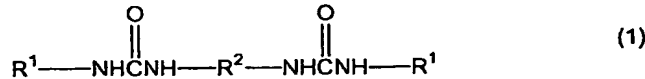
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 潤滑油基油と、下記一般式(1)～

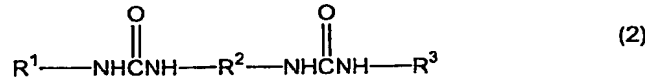
(3)で表されるジウレア化合物のうちの少なくとも1種と、ナフテン酸塩と、コハク酸又はその誘導体とを含有し、下記一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物それぞれの含有割合が下記式(4)及び(5)で表\*

\*される条件を満たし、且つ前記ナフテン酸塩及び前記コハク酸又はその誘導体の含有割合がそれぞれグリース組成物全量を基準として0.1～10質量%であることを特徴とするグリース組成物。

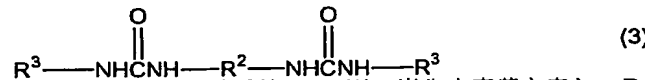
【化1】



【化2】



【化3】



【式(1)～(3)中、 $R^1$ は炭素数7～12の芳香族 ※の炭化水素基を表し、 $R^3$ はシクロヘキシル基又は炭素環含有炭化水素基を表し、 $R^2$ は炭素数6～15の2価 ※ 数7～12のアルキルシクロヘキシル基を表す】

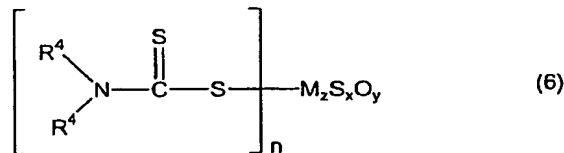
$$5 \leq W_1 + W_2 + W_3 \leq 35 \quad (4)$$

$$0 \leq (W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3) \leq 0.55 \quad (5)$$

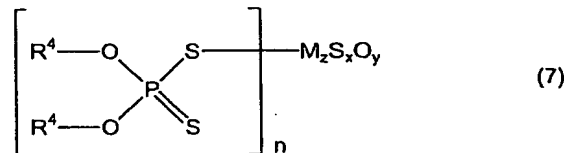
【式(4)、(5)中、 $W_1$ 、 $W_2$ 及び $W_3$ はそれぞれ一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物のグリース組成物全量を基準とする含有割合(質量%)を表す。】

【請求項2】 下記一般式(6)～(11)で表される有機金属塩のうちの少なくとも1種をグリース組成物全量を基準として0.1～10質量%さらに含有することを特徴とする、請求項1に記載のグリース組成物。

【化4】

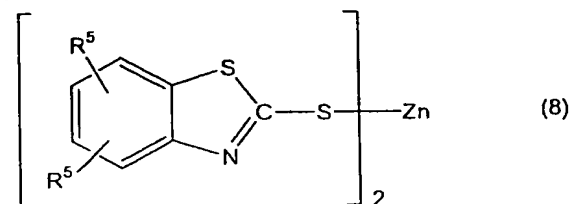


【化5】

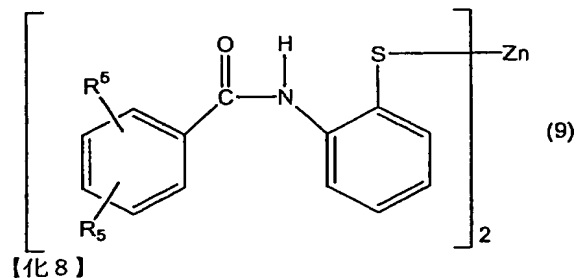


【式(6)、(7)中、 $R^4$ は炭素数1～18の炭化水素基を表し、Mは金属原子を表し、nは2～4の整数を表し、x及びyはそれぞれ0～4の整数を表し、zは1～4の整数を表す。】

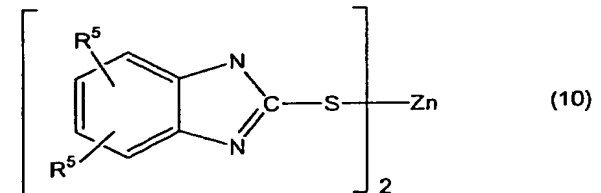
【化6】



【化7】

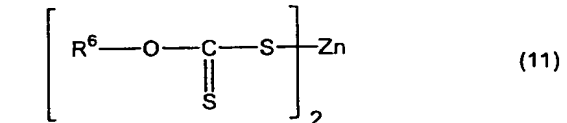


【化8】



【式(8)～(10)中、 $R^6$ は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を表す。】

【化9】



【式(11)中、 $R^6$ は炭素数1～18の炭化水素基を表す。】

【請求項3】 スルホン酸塩を含有しないことを特徴とする、請求項1又は2に記載のグリース組成物。

【請求項4】 内輪と外輪との間に保持器を介して複数の転動体を略等間隔で回動自在に保持してなり、請求項1～3のうちのいずれか一項に記載のグリース組成物を、前記内輪、前記外輪及び前記転動体で形成される軸受空間に封入したことを特徴とする転がり軸受。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、グリース組成物及び軸受に関し、特に、自動車の電装部品、エンジン補機であるオルタネータや中間プーリ、カーエアコン用電磁クラッチなどの高温高速高荷重条件下において好適に使用でき、剥離寿命及び高温での焼付き寿命に優れたグリース組成物、並びにそのグリース組成物を用いた転がり軸受に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】自動車エンジンの各種動力装置の回転箇所、例えば、オルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間プーリ等の自動車電装部品、エンジン補機には、一般に転がり軸受が使用されており、その潤滑には主としてグリースが使用されている。

【0003】自動車は小型軽量化を目的としたFF車の普及により、さらには移住空間拡大の要望により、エンジンルーム空間の減少を余儀なくされ、上記の電装部品・エンジン補機においても小型軽量化が一層進められている。加えて、これらの部品等にも高性能・高出力化が益々求められている。しかし、小型化による出力の低下は避けられず、例えばオルタネータやカーエアコン用電磁クラッチでは高速化することにより出力の低下分を補っているが、これに伴いアイドラプーリも同様に高速化することになる。さらに、静粛化向上の要望によりエンジンルームの密閉化が進み、エンジンルーム内の高温化が促進されるため、上記の部品等の特性として高温に対する耐性も必要となっている。

【0004】このような高速化・高性能化に伴い、上記の部品等の軸受には水素脆性による白色組織変化を伴った剥離を発生させる問題が顕在化しており、これを防止することが新たな重要課題となっている。また、上記部品等の中には高温領域（例えば170～180℃）で使用するものもあり、高温での耐焼付き性も重要な要求性能となっている。さらに、これらの軸受に使用されているグリースには、他の箇所に使用されるグリースよりもさび止め性能に優れたグリースが必要とされる。

【0005】このような背景の下、グリースの特性を高めるための様々な添加剤処方提案されている。例えば特開平3-210394号公報には、油性有機インヒ\*

\*ビター（スルホン酸金属塩など）、水溶性無機不動態化剤（亜硝酸ナトリウムなど）及び非イオン界面活性剤をそれぞれ添加したグリースが開示されており、かかる添加剤処方によりさび止め性能の改善が図られている。また、特開平9-3466号公報には、増ちょう剤としてジウレア化合物を用いたグリース組成物が開示されている。

#### 【0006】

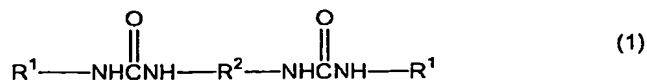
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報に記載のグリース組成物を用いた場合であっても、高温、高速、高荷重という苛酷な条件下では、十分な剥離寿命及び焼付き寿命を得ることは非常に困難である。例えば特開平3-210394号公報等が開示されたグリース組成物のように防錆剤としてスルホン酸塩等を使用しても、さび止め性能を維持しつつ十分な剥離寿命を達成することは必ずしも容易ではない。また、特開平9-3466号公報が開示されたグリース組成物の場合、高温条件下での耐焼付き性は比較的良好であるが、このような耐焼付き性を高温領域（例えば160℃以上）まで維持可能なグリースは未だ得られていない。

【0007】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、高温、高速及び高荷重条件下で使用する場合であっても、十分な剥離寿命及び高温焼付き寿命を達成できるグリース組成物及びそれを用いた軸受を提供することを目的とする。

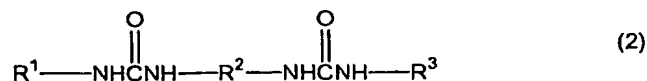
#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のグリース組成物は、潤滑油基油と、下記一般式（1）～（3）で表されるジウレア化合物のうちの少なくとも1種と、ナフテン酸塩と、コハク酸又はその誘導体とを含有し、下記一般式（1）～（3）で表されるジウレア化合物それぞれの含有割合が下記式（4）及び（5）で表される条件を満たし、且つナフテン酸塩及びコハク酸又はその誘導体の含有割合がそれぞれグリース組成物全量を基準として0.1～10質量%であることを特徴とする。

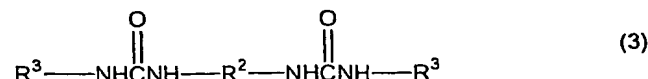
#### 【化10】



#### 【化11】



#### 【化12】



【式（1）～（3）中、R<sup>1</sup>は炭素数7～12の芳香族 ※の炭化水素基を表し、R<sup>3</sup>はシクロヘキシル基又は炭素環含有炭化水素基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数6～15の2価 ※ 数7～12のアルキルシクロヘキシル基を表す】

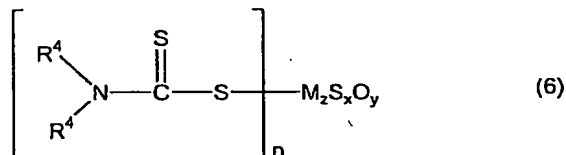
$$5 \leq W_1 + W_2 + W_3 \leq 35 \quad (4)$$

$$0 \leq (W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3) \leq 0.55 \quad (5)$$

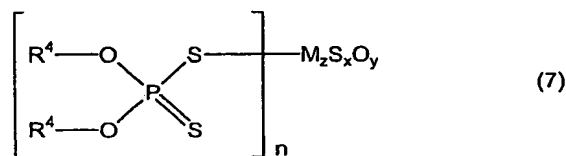
【式(4)、(5)中、 $W_1$ 、 $W_2$ 及び $W_3$ はそれぞれ一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物のグリース組成物全量を基準とする含有割合(質量%)を表す。】

【0009】本発明のグリース組成物は、下記一般式(6)～(11)で表される有機金属塩のうちの少なくとも1種をグリース組成物全量を基準として0.1～10質量%さらに含有することが好ましい。

【化13】

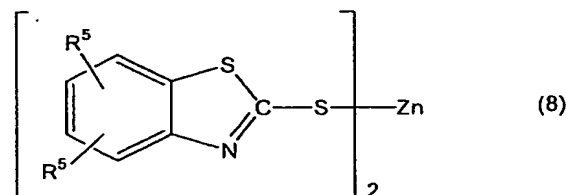


【化14】

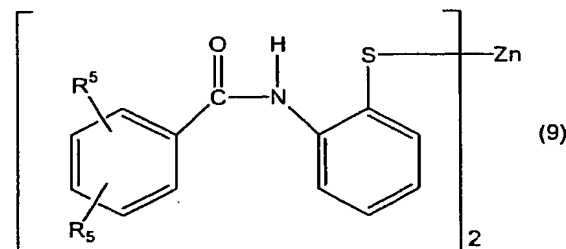


【式(6)、(7)中、 $R^4$ は炭素数1～18の炭化水素基を表し、Mは金属原子を表し、nは2～4の整数を表し、x及びyはそれぞれ0～4の整数を表し、zは1～4の整数を表す。】

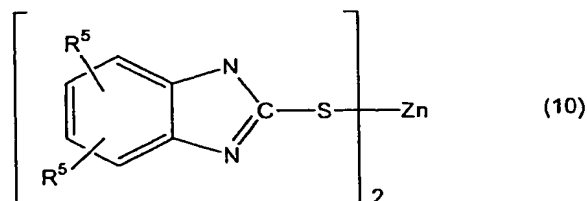
【化15】



【化16】

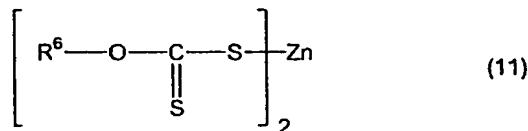


【化17】



【式(8)～(10)中、 $R^5$ は水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を表す。】

【化18】



【式(11)中、 $R^6$ は炭素数1～18の炭化水素基を表す。】

【0010】また、本発明のグリース組成物は、スルホン酸塩を含有しないことが好ましい。

【0011】また、本発明の転がり軸受は、内輪と外輪との間に保持器を介して複数の転動体を略等間隔で回転自在に保持してなり、上記本発明のグリース組成物を、内輪、外輪及び転動体で形成される軸受空間に封入したことを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0013】【潤滑油基油】本発明において使用される潤滑油基油は特に制限されず、通常潤滑油の基油として使用されているものが使用可能である。また、低温流動性不足による低温起動時の異音発生や、高温で油膜が形成され不足による焼付きを避けるために、40℃における動粘度が、好ましくは10～400mm<sup>2</sup>/sec、より好ましくは20～250mm<sup>2</sup>/sec、さらに好ましくは40～150mm<sup>2</sup>/secである基油が望ましい。

【0014】潤滑油基油の具体例としては、鉱油系、合成油系又は天然油系の潤滑油などが挙げられる。鉱油系潤滑油としては、鉱油を、減圧蒸留、油剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、硫酸洗浄、白土精製、水素化精製等を適宜組み合わせることで精製したものを用いることができる。合成油系潤滑油としては、炭化水素系油、芳香族系油、エステル系油、エーテル系油等が挙げられる。炭化水素系油としては、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、ポリブテン、ポリイソブチレン、1-デセンオリゴマー、1-デセンとエチレンコオリゴマーなどのポリ- $\alpha$ -オレフィン又はこれらの水素化物などが挙げられる。芳香族系油としては、モノアルキルベンゼン、ジアルキルベンゼンなどのアルキルベンゼン、あるいはモノアルキルナフタレン、ジアルキルナフタレン、ポリアルキルナフタレンなどのアルキルナフタレンなどが挙げられる。エステル系油としては、ジブチルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルセバケート、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジトリデシルグルタレート、メチル・アセチルシノレートなどのジエステル油、トリオクチルトリメリテート、トリデシルトリメリテート、テトラオクチルピロメリテートなどの芳香族エステル油、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンベラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールベラルゴネートなど

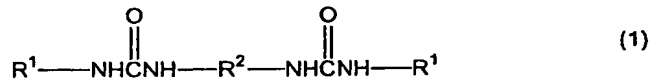
どのポリオールエステル油、多価アルコールと二塩基酸・一塩基酸の混合脂肪酸とのオリゴエステルであるコンプレックスエステル油などが挙げられる。エーテル系油としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールモノエーテル、ポリプロピレングリコールモノエーテルなどのポリグリコール、モノアルキルトリフェニルエーテル、アルキルジフェニルエーテル、ジアルキルジフェニルエーテル、ペンタフェニルエーテル、テトラフェニルエーテル、モノアルキルテトラフェニルエーテル、ジアルキルテトラフェニルエーテルなどのフェニルエーテル油などが挙げら\*

\*れる。その他の合成潤滑基油としてはトリクレジルフォスフェート、シリコン油、パーフルオロアルキルエーテルなどが挙げられる。天然油系潤滑基油としては、牛脂、豚脂、大豆油、菜種油、米ぬか油、ヤシ油、パーム油、パーム核油等の油脂系油又はこれらの水素化物が挙げられる。これらの基油は、1種を単独で使用してもよく、2種以上の混合物として用いもよい。

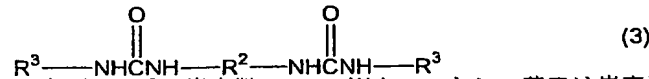
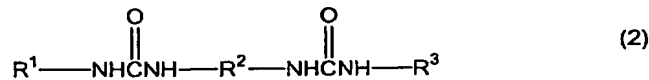
【0015】[ジウレア化合物] 本発明においては、下記一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物が増ちょう剤として上記潤滑基油に添加される。

【化19】

【化20】



【化21】



【0016】一般式(1)、(2)中、 $R^1$ は炭素数7～12の芳香族環含有炭化水素基を表す。このような芳香族環含有炭化水素基としては、具体的には、トリル基、キシリル基、 $\beta$ -フェニル基、 $t$ -ブチルフェニル基、ドデシルフェニル基、ベンジル基、メチルベンジル基などが挙げられる。

【0017】また、一般式(1)～(3)中の $R^2$ は炭素数6～15の2価の炭化水素基を表す。このような炭化水素基としては、直鎖状又は分枝状のアルキレン基、直鎖状又は分枝状のアルケニレン基、シクロアルキレン基、芳香族基などが挙げられる。

【0018】また、一般式(2)、(3)中、 $R^3$ はシ ※

$$5 \leq W_1 + W_2 + W_3 \leq 35 \quad (4)$$

$$0 \leq (W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3) \leq 0.55 \quad (5)$$

[式(4)、(5)中、 $W_1$ 、 $W_2$ 及び $W_3$ はそれぞれ一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物のグリース組成物全量を基準とする含有割合(いずれも単位は質量%である)を表す。]

【0020】式(4)に示したように、一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物の含有割合の総和 $W_1 + W_2 + W_3$ は、グリース組成物全量基準で5～35質量%である。 $W_1 + W_2 + W_3$ が5質量%に満たない場合は増ちょう剤としての効果が少ないため十分なグリース状とはならないか、又は軸受からのグリースの漏れが多くなってしまふ。同様の理由から $W_1 + W_2 + W_3$ は10質量%以上であることが好ましく、13質量%以上であることがより好ましい。また、 $W_1 + W_2 + W_3$ が35質量%を越えるとグリースとして硬くなりすぎて十分な潤滑性能を発揮することができず、同様の理由から $W_1 + W_2 + W_3$ は30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましい。

20 ※クロヘキシル基又は炭素数7～12のアルキルシクロヘキシル基を表す。具体的には、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、イソプロピルシクロヘキシル基、1-メチル-3-プロピルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、ペンチルシクロヘキシル基、ペンチルメチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基などが挙げられる。

【0019】一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物それぞれの含有割合は、下記式(4)及び(5)で表される条件を満たすことが必要である。

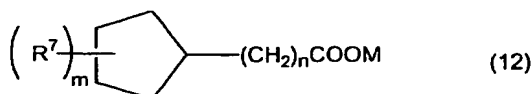
【0021】また、式(5)中の $(W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3)$ が0.55を超えると、高温での焼付き寿命が短くなる。同様の理由から、 $(W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3)$ は0.4以下であることが好ましく、0.3以下であることがより好ましい。また、同様の理由から、 $(W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3)$ は0.1以上であることが好ましく、0.2以上であることがより好ましい。

【0022】[添加剤] 本発明のグリース組成物は、後述するナフテン酸塩とコハク酸又はその誘導体との双方を含有するものである。なお、本発明のグリース組成物は、スルホン酸塩を含んでいても含んでいなくてもよいが、水素脆性剥離をより防止できることから、スルホン酸塩を含まないことが好ましい。

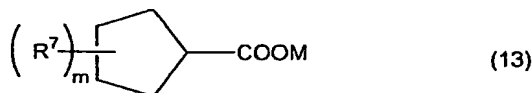
【0023】(ナフテン酸塩) 本発明にかかるナフテン酸塩は、ナフテン核を有するカルボン酸塩であれば特に制限されず、当該カルボン酸は飽和、不飽和のいずれで

もよいが、ナフテン核を有する飽和カルボン酸塩であることが好ましい。このようなナフテン酸塩の具体例としては、飽和単環カルボン酸塩 ( $C_nH_{2n-1}COOM$ )、飽和複環カルボン酸塩 ( $C_nH_{2n-3}COOM$ ) 及びこれらの誘導体が挙げられる。例えば単環のカルボン酸塩としては、下記式 (12)、(13) で表される化合物が好ましく用いられる。

【化22】



【化23】



【0024】式 (12)、(13) 中、Rは炭化水素基を表す。かかる炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルカリール基、アラルキル基等が挙げられる。また、Mは金属元素を表し、具体的には、Co、Mn、Zn、Al、Ca、Ba、Li、Mg、Cuなどが挙げられる。これらのナフテン酸塩は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

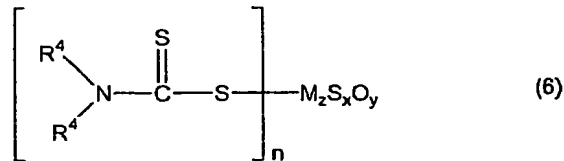
【0025】(コハク酸又はその誘導体) 本発明にかかるコハク酸又はその誘導体としては、コハク酸、アルキルコハク酸、アルキルコハク酸ハーフエステル、アルケニルコハク酸、アルケニルコハク酸ハーフエステル、コハク酸イミド等を挙げることができる。これらのコハク酸又はその誘導体は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を適宜組み合わせて使用してもよい。

【0026】ナフテン酸塩、コハク酸又はその誘導体の含有割合は、グリース組成物全量を基準としてそれぞれ0.1~10質量%である。当該添加量が0.1質量%に満たないと、十分な防錆性を有することができない。また、当該添加量が10質量%を超えると、グリースが軟化してグリース漏れを発生させる恐れがある。さらに、それぞれの添加量がグリース組成物全量を基準として0.25~5質量%の範囲内であると、さび止め性能がより高められると共に、グリース漏れによる焼付きがより確実に防止されるので好ましい。

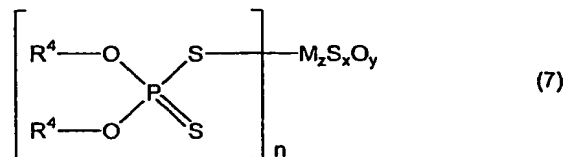
【0027】(有機金属塩) さらに、剥離寿命及び高温での焼付き寿命を向上させるためには、下記式 (6) ~ (11) で表される有機金属塩のうちの少なくとも1種をさらに含有することが好ましい。

【0028】一般式 (6) で表される有機金属塩はジアルキルジチオカルバミン酸 (DTC) 系化合物であり、一般式 (7) で表される有機金属塩はジアルキルジチオリン酸 (DTP) 系化合物である。

【化24】

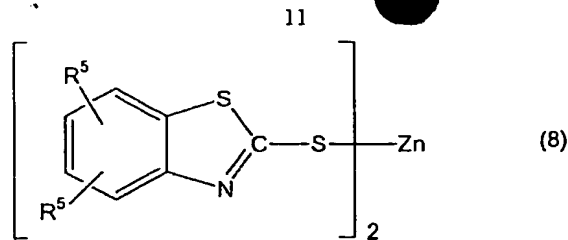


【化25】

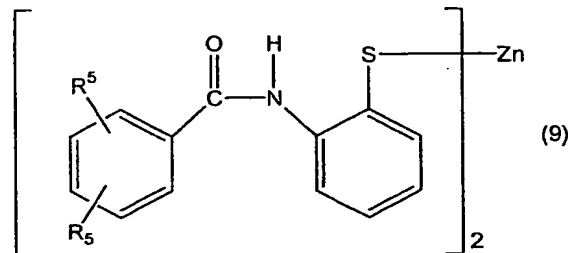


【0029】ここで、Mは金属原子を示し、具体的には、Sb、Bi、Sn、Ni、Te、Se、Fe、Cu、Mo、Znなどが挙げられる。また、R<sup>4</sup>は炭素数1~18の炭化水素基を表し、同一分子中のR<sup>4</sup>は同一でも異なってもよい。R<sup>4</sup>で表される炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基などが挙げられ、中でも1,1,3,3-テトラメチルブチル基、1,1,3,3-テトラメチルヘキシル基、1,1,3-トリメチルヘキシル基、1,3-ジメチルブチル基、1-メチルウンデカン基、1-メチルヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、3-ヘプチル基、4-メチルシクロヘキシル基、n-ブチル基、イソブチル基、イソプロピル基、イソヘプチル基、イソペンチル基、ウンデシル基、エイコシル基、エチル基、オクタデシル基、オクチル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、シクロペンチル基、ジメチルシクロヘキシル基、デシル基、テトラデシル基、ドコシル基、ドデシル基、トリデシル基、トリメチルシクロヘキシル基、ノニル基、プロピル基、ヘキサデシル基、ヘキシル基、ヘニコシル基、ヘプタデシル基、ヘプチル基、ペンタデシル基、ペンチル基、メチル基、tert-ブチルシクロヘキシル基、tert-ブチル基、2-ヘキセニル基、2-メタリル基、アリル基、ウンデセニル基、オレイル基、デセニル基、ビニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、ヘプタデセニル基、トリル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、sec-ペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、第三オクチルフェニル基、イソノニルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、フェニル基、ベンジル基、1-フェニルメチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、1,1-ジメチルベンジル基、2-フェニルイソプロピル基、3-フェニルヘキシル基、ベンズヒドリル基、ビフェニル基が好ましい。また、これらの基はエーテル結合を有しても良い。

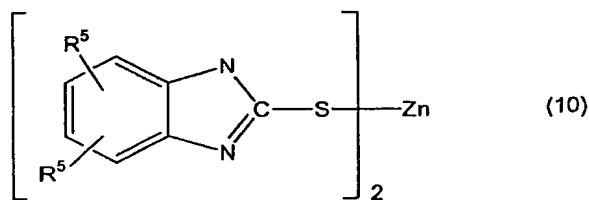
【0030】一般式 (8) ~ (10) で示される有機金属塩は有機亜鉛化合物である。



【化27】



【化28】

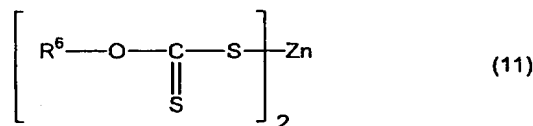


【0031】ここで、 $\text{R}^6$ は、水素原子又は炭素数1～18の炭化水素基を表す。同一分子中の $\text{R}^6$ は同一でも異なってもよい。

【0032】上記有機亜鉛化合物の中でも、式(8)中の $\text{R}^6$ がいずれも水素原子であるメチルカプトベンゾチアゾール亜鉛、式(9)中の $\text{R}^6$ がいずれも水素原子であるベンゾアミドチオフェノール亜鉛、並びに式(10)中の $\text{R}^6$ がいずれも水素原子であるメルカプトベンゾイミダゾール亜鉛が好ましい。

【0033】一般式(11)で表される有機金属塩はアルキルキサントゲン酸亜鉛である。

【化29】



【0034】ここで、 $\text{R}^6$ は、炭素数1～18の炭化水素基を表す。

【0035】上記一般式(6)～(11)で表される有機金属塩は、それぞれ1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0036】これらの有機金属塩の含有割合は0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることがより好ましい。当該含有割合が0.1質量%未満では十分な剥離寿命及び高温での焼付き寿命の向上効果が得られない傾向にある。他方、当該含有割合が10質量%を超えると、有機金属塩と軸受材料とが反応する恐れがあり、また、これらの有機金属塩は比較的高価でありコスト高の要因となりやすく、また、高温での

焼付き寿命が短くなるおそれがある。

【0037】本発明のグリース組成物には、さらにその性能を高めるため、必要に応じて公知の添加剤を含有させることもできる。この添加剤としては例えば、金属石けん、ベントン、シリカゲルなどのゲル化剤；アミン系、フェノール系、イオウ系などの酸化防止剤；塩素系、イオウ系などの極圧剤；脂肪酸、動植物油などの油性剤；ソルビタンエステルなどのさび止め剤；ベンゾトリアゾール、亜硝酸ソーダなどの金属不活性化剤；ポリメタクリレート、ポリイソブチレン、ポリスチレンなどの粘度指数向上剤などが挙げられ、これらを単独又は2種以上組み合わせて使用することができる。この際、これらの添加剤の含有割合は、本発明の目的を達成できれば特に限定されるものではないが、含有割合の総和がグリース組成物全量を基準として20質量%以下であることが好ましい。

【0038】【製法】本発明のグリース組成物を調製するには、潤滑油基油に、一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物、ナフテン酸塩及びコハク酸又はその誘導体、あるいはさらに必要に応じて有機金属塩等を均一混合する方法により得ることができる。また、一般式(1)～(3)で表されるジウレア化合物の混合物を一段階の反応で調製する際に、溶媒として潤滑油基油を用い、さらに反応後の混合物にナフテン酸塩及びコハク酸又はその誘導体等を加える方法によっても、本発明のグリース組成物を得ることができる。

【0039】【転がり軸受】本発明の転がり軸受は、内輪と外輪との間に保持器を介して複数の転動体を略等間隔で回転自在に保持してなり、上記本発明のグリース組成物を、内輪、外輪及び転動体で形成される軸受空間に封入したことを特徴とするものである。

【0040】図1は本発明の転がり軸受の実施形態にかかる玉軸受を示す模式断面図であり、玉軸受1をその回転軸を含む平面で切断したものである。

【0041】図1に示した玉軸受1においては、内輪10と外輪11との間の空間には転動体としての複数の玉13が保持器12を介して略等間隔で保持されており、内輪10、外輪11、保持器12及び玉13で形成される軸受空間（グリース封入部S）には本発明のグリース組成物が充填されている。このグリース封入部Sの両側の露出面には該露出面を覆うようにリング状のシール14が配置されており、シール14の内径側端部に形成されたリップ15が内輪10と接することで、グリース封入部Sが封止され、グリースの漏洩及び外部からグリース封入部Sへの水分や異物の混入が防止される。

【0042】上記実施形態においては、グリース封入部Sに本発明のグリース組成物を封入することによって、高温、高速及び高荷重条件下で使用する場合であっても、十分な剥離寿命及び高温焼付き寿命の達成が可能となる。従って、自動車の電装部品、エンジン補機である

オルタネータや中間ブリー、カーエアコン用電磁クラッチなどの高温高速高荷重条件下において好適に使用することができる。

【0043】なお、本発明の転がり軸受は上記の実施形態に限定されるものではない。例えば、図1には玉軸受を示したが、本発明の転がり軸受は円筒ころ軸受、円錐ころ軸受、針状ころ軸受等のころ軸受であってもよい。

【0044】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何

10 限定されるものではない。

【0045】実施例1～28、比較例1～8

以下の手順に従って、それぞれ表1～6に示す組成を有する実施例1～28及び比較例1～8のグリース組成物を調製した。

【0046】すなわち、メタンジイソシアネートを混合した潤滑油基油と、アミンを混合した潤滑油基油とを、メタンジイソシアネートとアミンとが所定のモル比となり且つその合計量が所定量となるように混合し、加熱攪拌して反応させた。得られた半固体状物に、予め潤滑油基油に溶解した各種添加剤を加えて十分に攪拌子、ロー

10 ミルを通すことで目的のグリース組成物を得た。用いた成分を以下に示す。

【0047】基油

PAO：ポリ- $\alpha$ -オレフィン水素化物（40℃における動粘度：47mm<sup>2</sup>/s）

エーテル：ジアルキルジフェニルエーテル（40℃における動粘度：100mm<sup>2</sup>/s）

エステル：ペンタエリスリトールテトラエステル（40℃における動粘度：33mm<sup>2</sup>/s）

【0048】添加剤

ナフテン酸亜鉛（Zn含有量：10%）

コハク酸エステル：アルケニルコハク酸ハーフエステル（全酸価：155mg KOH/g）

ZnDTC：ジアルキルジチオカルバミン酸亜鉛

ZnDTP：ジアルキルジチオリン酸亜鉛

NiDTC：ジアルキルジチオリン酸ニッケル

スルホン酸バリウム（全酸価：30mg KOH/g）。

次に、実施例1～28及び比較例1～8の各グリース組成物について以下の試験を行った。

【0049】（焼付き寿命試験）内径 $\phi$ 17mm、外径 $\phi$ 52mm、幅16mmの接触ゴムシール付き深溝玉軸受にグリースを2.3g封入し、内輪回転速度20、0

00min<sup>-1</sup>、軸受温度170℃、ラジアル荷重98Nの条件で軸受を連続回転させた。焼付きが生じて軸受外輪温度が180℃に達したときに、試験を終了とした。この試験を4例行い、その試験終了までの時間の平均値が1、000時間以上であるものを合格とした。得られた結果を表1～6に示す。

【0050】（急加減速試験）エンジンを用いてオルタネータに組み込んだ軸受を急加減速させることで剥離寿命を評価した。すなわち、グリース組成物2.36gを封入した単列深溝玉軸受（内径 $\phi$ 17mm、外径 $\phi$ 47mm、幅14mm）をオルタネータに組み込み、エンジン回転数1、000～6、000min<sup>-1</sup>（軸受回転数2、400～13、300min<sup>-1</sup>）の繰り返し、室温雰囲気下、ブリー荷重1、570Nの条件で軸受を連続回転させた。試験の終了は、試験時間が1、000時間経過したとき、あるいは軸受外輪転走面に剥離が生じて振動が発生したときとした。この試験を10例行い、下記式：

【0051】

20 剥離発生率＝（剥離発生数／試験数）×100

に基づいて剥離発生率を求めた。得られた結果を表1～6に示す。

（防錆試験）内径 $\phi$ 17mm、外径 $\phi$ 47mm、幅14mmの円接触ゴムシール付き深溝玉軸受にグリース2.3gを封入し、1、800min<sup>-1</sup>で1分間回転させた。回転停止後、軸受内に濃度0.5質量%の塩水0.5ccを注水し、さらに1、800min<sup>-1</sup>で1分間回転させた。52℃、100%RHの条件下で48時間放置した後、試験軸受の内外輪軌道面の錆の発生状態を以下に示す基準で評価した。得られた結果を表1～6に示す。

<錆評価点>

1：錆なし

2：小錆3点以下

3：小錆4点以上。

【0052】また、上記の試験において得られた（W<sub>1</sub>＋0.5×W<sub>2</sub>）／（W<sub>1</sub>＋W<sub>2</sub>＋W<sub>3</sub>）と焼付き寿命との相関を図2、ナフテン酸亜鉛の添加量と剥離発生率及びさび評価点との相関を図3、コハク酸エステルの添加量と剥離発生率及びさび評価点との相関を図4、ZnDTCの添加量と剥離発生率及びさび評価点との相関を図5にそれぞれ示す。

【表1】



			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
増ちょう剤	ジイソシアネート[mo]		1	5	2	1	2	2
	モノアミン [mol]	p-tertブチルアニリン	0	1	1	1	1	1
		シクロヘキシルアミン	2	9	3	1	3	3
	W <sub>1</sub> +W <sub>2</sub> +W <sub>3</sub> [質量%]		18	18	18	18	18	18
	$\frac{(W_1+0.5 \times W_2)}{(W_1+W_2+W_3)}$		0	0.1	0.25	0.5	0.25	0.25
基油	PAO [質量%]		80.0	80.0	80.0	80.0	79.0	79.0
	エーテル [質量%]		—	—	—	—	—	—
	エステル [質量%]		—	—	—	—	—	—
添加剤	ナフテン酸亜鉛 [質量%]		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	コハク酸エステル [質量%]		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ZnDTC [質量%]		—	—	—	—	1	—
	ZnDTP[質量%]		—	—	—	—	—	1
	NiDTC[質量%]		—	—	—	—	—	—
	スルホン酸バリウム[質量%]		—	—	—	—	—	—
焼付き寿命時間 [h]			1400	1550	1600	1450	1900	1850
剥離発生率 [%]			0	0	0	0	0	0
さび評価点			2	2	2	2	2	2

【表2】

20

			実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
増ちょう剤	ジイソシアネート[mo]		2	2	2	2	2	2
	モノアミン [mol]	p-トルイジン	1	1	1	1	1	1
		シクロヘキシルアミン	3	3	3	3	3	3
	W <sub>1</sub> +W <sub>2</sub> +W <sub>3</sub> [質量%]		18	18	18	18	18	18
	$\frac{(W_1+0.5 \times W_2)}{(W_1+W_2+W_3)}$		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
基油	PAO [質量%]		79.0	72.0	—	—	—	—
	エーテル [質量%]		—	—	80.0	79.0	—	—
	エステル [質量%]		—	—	—	—	80.0	79.0
添加剤	ナフテン酸亜鉛 [質量%]		1	5	1	1	1	1
	コハク酸エステル [質量%]		1	5	1	1	1	1
	ZnDTC [質量%]		—	—	—	1	—	1
	ZnDTP [質量%]		—	—	—	—	—	—
	NiDTC [質量%]		1	—	—	—	—	—
	スルホン酸バリウム [質量%]		—	—	—	—	—	—
焼付き寿命時間 [h]			1850	1300	1600	1850	1500	1750
剥離発生率 [%]			0	0	0	0	0	0
さび評価点			1	2	2	2	2	2

【表3】

40

17

17

			実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
増ちょう剤	ジイソシアネート[mol]		2	2	2	2	2	2
	モノアミン [mol]	p-トルイジン	1	1	1	1	1	1
		シクロヘキシルアミン	3	3	3	3	3	3
	W <sub>1</sub> +W <sub>2</sub> +W <sub>3</sub> [質量%]		18	18	18	18	18	18
	$\frac{(W_1+0.5 \times W_2)}{(W_1+W_2+W_3)}$		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
基油	PAO [質量%]		80.8	80.5	78.0	76.0	71.0	80.8
	エーテル [質量%]		—	—	—	—	—	—
	エステル [質量%]		—	—	—	—	—	—
添加剤	ナフテン酸亜鉛 [質量%]		0.1	0.5	3.0	5.0	10.0	1.0
	コハク酸エステル [質量%]		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1
	ZnDPC [質量%]		—	—	—	—	—	—
	ZnDTP[質量%]		—	—	—	—	—	—
	NiDTC[質量%]		—	—	—	—	—	—
	スルホン酸バリウム[質量%]		—	—	—	—	—	—
焼付き寿命時間 [h]			1800	1700	1500	1400	1100	1850
剥離発生率 [%]			0	0	0	0	0	0
さび評価点			2	2	2	2	2	1

20

【表4】

20

			実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
増ちょう剤	ジイソシアネート[mol]		2	2	2	2	2	2
	モノアミン [mol]	p-トールイジン	1	1	1	1	1	1
		シクロヘキシルアミン	3	3	3	3	3	3
	W <sub>1</sub> +W <sub>2</sub> +W <sub>3</sub> [質量%]		18	18	18	18	18	18
	$\frac{(W_1+0.5 \times W_2)}{(W_1+W_2+W_3)}$		0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
基油	PAO [質量%]		80.5	78.0	76.0	71.0	78.9	78.5
	エーテル [質量%]		—	—	—	—	—	—
	エステル [質量%]		—	—	—	—	—	—
添加剤	ナフテン酸亜鉛 [質量%]		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	コハク酸エステル [質量%]		0.5	3.0	5.0	10.0	1.0	1.0
	ZnDPC [質量%]		—	—	—	—	0.1	0.5
	ZnDTP [質量%]		—	—	—	—	—	—
	NiDTC [質量%]		—	—	—	—	—	—
	スルホン酸バリウム [質量%]		—	—	—	—	—	—
	焼付き寿命時間 [h]		1800	1800	1450	1150	1700	1800
剥離発生率 [%]		0	0	0	0	0	0	
さび評価点		2	2	2	1	2	2	

40

【表5】

			実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
増ちょう剤	ジイソシアネート[mol]		2	2	2	2
	モノアミン [mol]	p-トリルイジン	1	1	1	1
		シクロヘキシルアミン	3	3	3	3
	W <sub>1</sub> +W <sub>2</sub> +W <sub>3</sub> [質量%]		18	18	18	18
	$\frac{(W_1+0.5 \times W_2)}{(W_1+W_2+W_3)}$		0.25	0.25	0.25	0.25
基油	PAO [質量%]		77.0	75.0	70.0	68.0
	エーテル [質量%]		—	—	—	—
	エステル [質量%]		—	—	—	—
添加剤	ナフテン酸亜鉛 [質量%]		1.0	1.0	1.0	1.0
	コハク酸エステル [質量%]		1.0	1.0	1.0	1.0
	ZnDPC [質量%]		3.0	5.0	10.0	12.0
	ZnDTP [質量%]		—	—	—	—
	NiDTC [質量%]		—	—	—	—
	スルホン酸バリウム [質量%]		—	—	—	—
燃付き寿命時間 [h]			1950	1750	1650	1500
剥離発生率 [%]			0	0	0	0
さび評価点			2	2	2	2

【表 6】

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
増ちょう剤	ジイソシアネート[mol]		2	1	2	2	2	2	2	2
	モノアミン [mol]	p-トリルイジン	3	2	1	1	1	1	1	1
		シクロヘキシルアミン	1	0	3	3	3	3	3	3
	W <sub>1</sub> +W <sub>2</sub> +W <sub>3</sub> [質量%]		18	20	18	18	18	18	18	18
	$\frac{(W_1+0.5 \times W_2)}{(W_1+W_2+W_3)}$		0.75	1	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
基油	PAO [質量%]		80.0	78.0	79.95	79.95	69.0	69.0	80.0	78.0
	エーテル [質量%]		—	—	—	—	—	—	—	—
	エステル [質量%]		—	—	—	—	—	—	—	—
添加剤	ナフテン酸亜鉛 [質量%]		1.0	1.0	0.05	1.0	12.0	1.0	—	—
	コハク酸エステル [質量%]		1.0	1.0	1.0	0.05	1.0	12.0	—	—
	ZnDTC [質量%]		—	—	—	—	—	—	—	1
	ZnDTP[質量%]		—	—	—	—	—	—	—	—
	NiDTC[質量%]		—	—	—	—	—	—	—	—
	スルホン酸バリウム[質量%]		—	—	—	—	—	—	2	2
焼付き寿命時間 [h]			750	600	1600	1550	700	600	800	850
剥離発生率 [%]			0	10	0	0	10	10	40	30
さび評価点			2	2	3	3	1	1	2	2

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、剥離寿命、高温燃付き寿命に極めて優れたグリース組成物及びそれを用いた転がり軸受を得ることができる。従って本発明は、特にオルタネータ、カーエアコン用電磁クラッチ、中間プーリ、電動ファンモータ、水ポンプ等の自動車電装部品、エンジン補機の転がり軸受において非常に有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は本発明の転がり軸受の好適な一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】実施例において得られた  $(W_1 + 0.5 \times W_2) / (W_1 + W_2 + W_3)$  と燃付き寿命との相関を示すグラ

フである。

【図3】実施例において得られたナフテン酸亜鉛の添加量と剥離発生率及びさび評価点との相関を示すグラフである。

【図4】実施例において得られたコハク酸エステルの添加量と剥離発生率及びさび評価点との相関を示すグラフである。

【図5】実施例において得られたZnDTCの添加量と剥離発生率及びさび評価点との相関を示すグラフである。

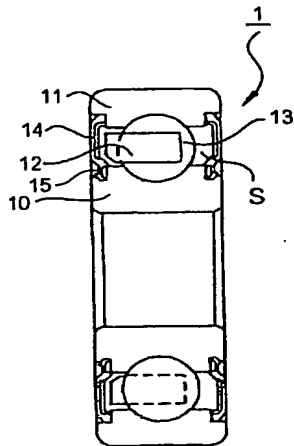
#### 【符号の説明】

1…玉軸受、10…内輪、11…外輪、12…保持器、

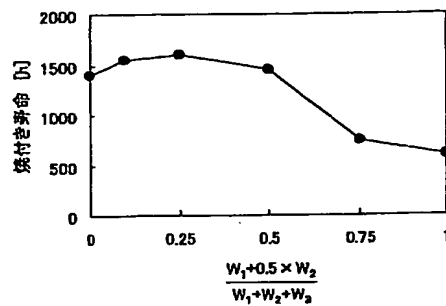
21

13…玉、14…シール、15…リップ。

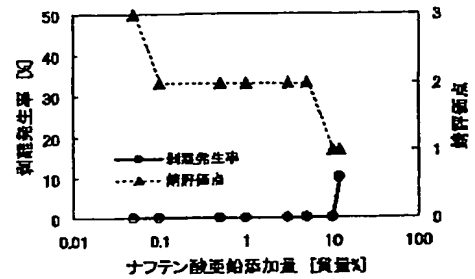
【図1】



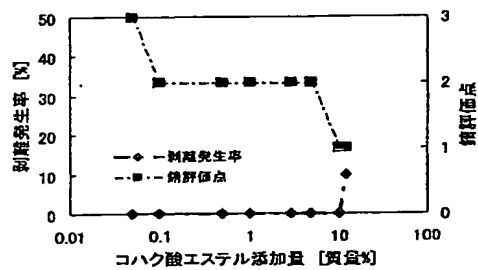
【図2】



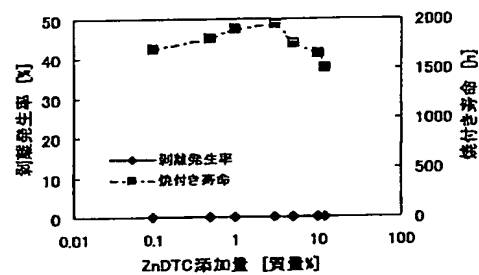
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 1 O M 129/76

C 1 O M 129/76

129/93

129/93

129/95

129/95

133/16

133/16

135/12

135/12

135/14

135/14

135/18

135/18

135/28

135/28

135/36

135/36

137/10

137/10

F 1 6 C 33/66

F 1 6 C 33/66

A

Z

// C10N 10:02  
10:04  
10:06  
10:12  
10:14  
10:16  
40:02  
50:10

C10N 10:02  
10:04  
10:06  
10:12  
10:14  
10:16  
40:02  
50:10

(72)発明者 中 道治  
神奈川県藤沢市鵠沼神明一丁目5番50号  
日本精工株式会社内  
(72)発明者 坂本 清美  
神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三  
菱株式会社内  
(72)発明者 木下 広嗣  
東京都港区西新橋一丁目3番12号 日石三  
菱株式会社内

Fターム(参考) 3J101 AA03 AA32 AA42 CA40 EA63  
FA31 FA33 GA01 GA21  
4H104 BB18C BB26C BB35C BC06C  
BC09C BE11C BE13B BF03C  
BG07C BG08C BG10C BG15C  
BG17C BH07C BJ07C DA02A  
FA01 FA02 FA03 FA06 FA07  
FA08 PA01 QA18

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**